



Le lac du volcan **Kawah-Ijen** , « cratère vert », sur l'île de Java en Indonésie, l'un des plus grands lacs volcaniques au monde, a une très forte acidité (pH minimum de 0,18). Sa température oscille entre 20 et 40 °C en fonction de l'activité du volcan et des retombées de pluies. Une solfatare (de l'italien solfatara, « soufrière ») manifeste une importante activité sur le bord Sud du lac : elle libère du dioxyde de soufre et du sulfure d'hydrogène (gazeux) en abondance. Des globules de soufre d'un millimètre de diamètre flottent également à la surface. Depuis 1968, une mine y a été ouverte. Un ingénieux système de tuyaux permet de canaliser le soufre liquide orange, qui cristallise en masses jaune citron. Débité en grandes plaques, le soufre est alors porté à dos d'hommes hors du cratère.

## Soufre

Le soufre se présente sous forme d'un solide cassant insoluble dans l'eau mais qui se dissout dans le sulfure de carbone et le benzène ; natif, il est de couleur vive, jaune canari.

Le soufre est un élément connu des civilisations anciennes. Il est cité dans la Bible et dans l'Odyssée d'Homère.

Les chinois utilisèrent le soufre dans la fabrication de la poudre noire inventée au VII<sup>ème</sup> siècle durant la dynastie Tang, en le mélangeant avec du charbon et du salpêtre (nitrate de potassium). A partir du XII<sup>ème</sup> siècle, cette poudre noire est utilisée comme poudre à canon.

Cependant, c'est Lavoisier qui fut, en 1777, le premier à démontrer que le soufre est bien un corps simple et non un composé.

Son nom vient du sanscrit *sulvere*, qui a donné *sulphurium* en latin.

## Partie 1 - L'élément, l'atome

Le soufre a pour numéro atomique  $Z = 16$ .

- 1) Donner la configuration électronique d'un atome de soufre. Indiquer les électrons de valence. L'atome de soufre est-il diamagnétique ? Justifier.

On utilise le modèle de Slater pour évaluer quelques grandeurs caractéristiques de l'atome de soufre.

- 2) Expliquer en quelques mots la notion de charge effective.  
 3) A l'aide des données, calculer la charge effective ressentie par un électron de valence du soufre.  
 4) Calculer dans le modèle de Slater l'énergie de première ionisation du soufre. La valeur expérimentale est de 10,4 eV. Conclure.

On se propose à présent d'étudier l'atome de soufre dans le cadre du modèle quantique de l'atome issu de l'étude de l'atome d'hydrogène.

- 5) Proposer une représentation de chaque OA de valence du soufre. Donner la signification « physique » de vos schémas.  
 6) En mécanique quantique, une OA  $\psi$  est décrite par une partie radiale et une partie angulaire. Expliquer.  
 7) Parmi les OA de valence du soufre, l'une d'entre elles a une partie angulaire de la forme :  $K \cdot \sin\theta \cdot \sin\phi$ . Laquelle ? Justifier soigneusement votre réponse.  
 8) Rappeler la définition littérale de la densité de probabilité de présence radiale.  
 9) Quelle est l'allure des courbes de densité de probabilité de présence radiale pour les OA de valence d'un atome de soufre ? Justifier en rappelant les principes généraux qui permettent de retrouver cette allure.  
 10) Ces OA de valence du soufre sont souvent qualifiées de « pénétrantes ». Expliquer l'emploi de ce terme.

**Données :**

**Règles de Slater pour le calcul de la constante d'écran**

Position de l'électron concerné	Contribution $\sigma_i$ d'un électron de nombre quantique			
	$n' < n-1$	$n' = n-1$	$n' = n$	$n' > n$
1s	-	-	0,30	0
ns,np	1	0,85	0,35	0
nd,nf	même groupe $\sigma_i = 0,35$		groupe inférieur $\sigma_i = 1$	

$n$	1	2	3	4	5	6
$n^*$	1	2	3	3,7	4,0	4,2

## Partie 2 - Etude d'une pile

**Potentiels standard (à pH = 0 et 25 °C) :**

couple  $\text{Ag}^+/\text{Ag}$  :  $E_1^\circ = 0,80 \text{ V}$  ; couple  $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$  :  $E_2^\circ = 1,23 \text{ V}$ .

**Produit de solubilité :**

$\text{Ag}_2\text{SO}_3(\text{s}) = 2\text{Ag}^+ + \text{SO}_3^{2-}$   $\text{pK}_s = 13,5$   $\text{K}_s = 3,2 \cdot 10^{-14}$ .

**Constantes d'acidité :**

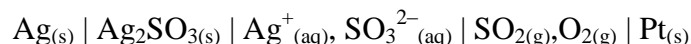
$\text{H}_2\text{SO}_3/\text{HSO}_3^-$   $\text{pK}_{a1} = 2,0$  ;  $\text{HSO}_3^-/\text{SO}_3^{2-}$   $\text{pK}_{a2} = 7,0$ .

**Equilibre de dissolution :**

$\text{SO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SO}_3(\text{aq})$   $\text{pK} = -0,20$

Dans un laboratoire, il existe des cellules potentiométriques permettant l'analyse de compositions gazeuses. La mesure de la teneur en dioxyde et trioxyde de soufre dans un mélange gazeux permet notamment de surveiller la pollution atmosphérique. Ces oxydes de soufre, produits par les volcans mais aussi l'industrie, forment en se dissolvant dans l'eau de l'acide sulfureux et sulfurique, ce qui a engendré notamment le problème des pluies acides.

Les piles permettant les mesures de teneur  $\text{SO}_2$  et  $\text{SO}_3$  font intervenir des métaux de transition et sont, en général, à électrolyte solide. Pour simplifier l'étude nous étudierons une pile analogue plus « classique », fonctionnant à température ambiante et permettant la mesure de la teneur en dioxyde de soufre. Le schéma de cette pile est :



Les deux électrodes plongent donc dans la même solution électrolytique.

**Demi-pile de gauche :** couple redox  $\text{Ag}^+(\text{aq})/\text{Ag}(\text{s})$  potentiel standard  $E_1^\circ$  ;

**Demi-pile de droite :** couple redox  $\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}$  potentiel standard  $E_2^\circ$ .

- 11) Le potentiel de la demi-pile de gauche peut être défini soit grâce au couple redox  $\text{Ag}^+(\text{aq})/\text{Ag}(\text{s})$  soit grâce au couple redox  $\text{Ag}_2\text{SO}_3(\text{s})/\text{Ag}(\text{s})$  tous deux présents. Ecrire les potentiels de Nernst de chacun de ces couples.
- 12) En déduire à l'aide des données la valeur du potentiel standard du couple  $\text{Ag}_2\text{SO}_3(\text{s})/\text{Ag}(\text{s})$ .
- 13) Ecrire le potentiel de Nernst de la demi-pile de droite.
- 14) Exprimer la force électromotrice de la pile en fonction de  $E_1^\circ$ ,  $E_2^\circ$ ,  $P(\text{O}_2)$ ,  $P(\text{SO}_2)$ ,  $P^\circ$  (pression standard),  $\text{pK}$ ,  $\text{pK}_s$ ,  $\text{pK}_{a1}$  et  $\text{pK}_{a2}$  en utilisant les relations de Nernst précédemment écrites et les relations de Guldberg-Waage concernant les différents équilibres chimiques en jeu.
- 15) Calculer la force électromotrice en considérant  $P(\text{O}_2) = P(\text{SO}_2) = 1,0 \text{ bar} = 1,0 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ .
- 16) L'électrolyte dans cette pile est-il acide ou basique ? Justifier.
- 17) Ecrire les demi-équations d'oxydoréduction et l'équation de la réaction globale de fonctionnement de la pile dans les conditions spécifiées lorsqu'elle débite. Identifier l'anode et la cathode.

### Partie 3 – Potentiométrie à courant nul

Le soufre donne avec l'oxygène de très nombreux composés. Les plus connus sont les ions sulfate  $\text{SO}_4^{2-}$ , sulfite  $\text{SO}_3^{2-}$ , hydrogénosulfite  $\text{HSO}_3^-$  ou thiosulfate  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ . L'ion dithionite  $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$  est sans doute moins connu.

**18)** Proposer une structure de Lewis pour l'ion dithionite sachant que les deux atomes de soufre sont liés. Déterminer le nombre d'oxydation des atomes de soufre.

L'ion dithionite est un agent réducteur bon marché qui a des applications dans l'industrie textile et comme agent de blanchiment. Le potentiel standard du couple redox  $\text{SO}_3^{2-}/\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$  vaut  $-1,12\text{ V}$  (à  $\text{pH} = 14$ ).

Une solution de dithionite est titré par une solution de ferricyanure de potassium ( $3\text{ K}^+$ ,  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ ). Donnée :  $E^\circ(\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}) = 0,36\text{ V}$ . Ce titrage est suivi par potentiométrie à courant nul. Le titrage est effectué en milieu basique car l'ion dithionite n'est pas stable en milieu acide et se dismute en thiosulfate et hydrogénosulfite.

- 19)** Ecrire l'équation de la réaction de dismutation des ions dithionite en milieu acide.  
**20)** Ecrire l'équation de la réaction de titrage en milieu basique. Cette réaction est-elle quantitative (aucun calcul demandé) ?  
**21)** Faire un schéma légendé et soigné du montage. Nommer et préciser le rôle de chaque électrode.  
**22)** Donner l'allure qualitative de la courbe de titrage. Justifier clairement.

Nous allons à présent étudier ce titrage plus en détails.

Le dithionite de sodium  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  ( $M = 174,1\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) est une poudre blanche avec une très légère odeur soufrée. Le dithionite de sodium commercial possède selon l'étiquette une pureté de 85 % en masse. L'impureté principale est le métabisulfite de sodium  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  qui en milieu basique s'hydrolyse en ions sulfite.

Le mode opératoire du titrage est le suivant : on dissout environ 0,6 g de dithionite de sodium impur (654 mg exactement) dans 100 mL d'ammoniaque (concentration  $0,1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ). On prélève 10,0 mL de cette solution et on ajoute 60,0 mL d'ammoniaque (concentration  $0,1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ). La solution obtenue est titrée par une solution de ferricyanure de potassium de concentration égale à  $C' = 0,0500\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . Le volume équivalent vaut 12,1 mL.

- 23)** Comment expliquer qu'un flacon de dithionite de sodium conservé au laboratoire contienne autant de métabisulfite de sodium et que le degré pureté ne soit pas stable au cours du temps ?  
**24)** Pour chaque volume mesuré dans le mode opératoire, quelle est la pièce de verrerie la plus judicieuse ? Justifier.  
**25)** Déduire des résultats expérimentaux la quantité d'ions dithionite dans le solide pesé et en déduire le vrai indice de pureté.  
**26)** Dans le mode opératoire proposé, pourquoi dissoudre le dithionite de sodium dans de l'ammoniaque plutôt que dans de l'eau distillée ?  
**27)** Que devient l'impureté dans cette solution d'ammoniaque ? Ecrire l'équation de la réaction. Cette impureté est-elle gênante pour le titrage effectué ?

- Fin de l'énoncé -